

German Patent No. 2,250,552 (Offenlegungsschrift)

Job No.: 415-95632

Ref.: 2000-002244U1

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

BEST AVAILABLE COPY

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT OFFICE
PATENT NO. 2,250,552
(Offenlegungsschrift)

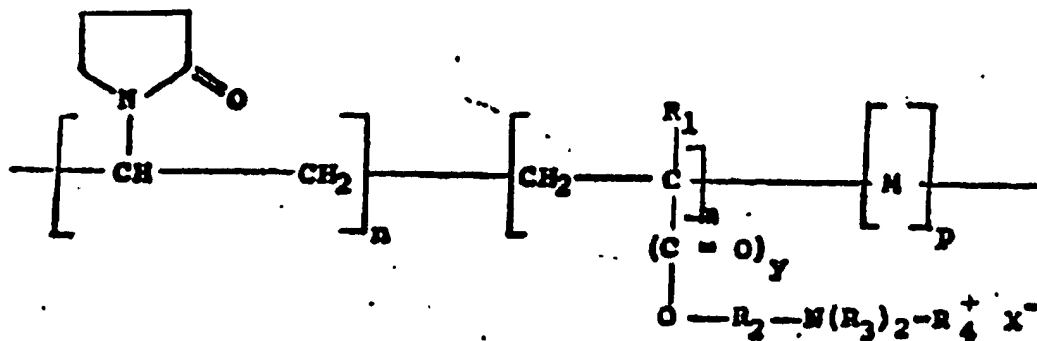
Int. Cl. ² :	C 08 f 19/00
German Cl.:	39 b4 19/00
Filing No.:	P 22 50 552.8
Filing Date:	October 14, 1972
Laid-Open to Public Inspection:	April 18, 1974

METHOD FOR THE PRODUCTION OF QUATERNARY COPOLYMERS

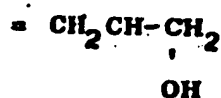
Addition to:	2 103 898
Inventors:	Eugene Sigmund Barabas Watching Marvin Michael Fein Westfield, N. J. (USA)
Applicant:	GAF Corp. New York, N. Y. (USA)
Agent according to Section 16, Patent Law:	P. Wirth V. Schmid-Kowarzik G. Dannenberg P. Weinhold D. Gudel Patent Attorneys 6000 Frankfurt

Addition to Patent Application Filing No. P 21 03 898.2

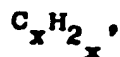
The object of the parent application P 21 03 898.2 is a new quaternary polymer, characterized in that it has repeating structural units with the following formula:



in which n, m, and p denote the mol-percent fractions and all total, amount to 100, wherein n denotes 20 to 99%; m, 1 to 80%, and p, 0 to 50%; y - 0 or 1; $R_1 = H$ or CH_3 ; R_2



or



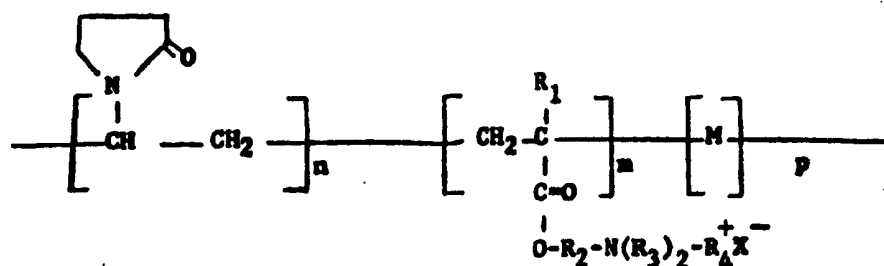
wherein x denotes 2 to 18; $R_3 = CH_3$ or C_2H_5 ; $R_4 = CH_3$ or CH_2H_5 or



X denotes Cl, Br, I, SO_4 , HSO_4 or CH_3SO_3 ; M denotes a unit which is derived from a copolymerizable vinyl monomer.

These new synthetic polymers have a greater adhesion force, a greater holding capacity, and a lower flocculation when used as hair treatment agents, in comparison to the synthetic polymers used for this up to now.

The object of the addition application under consideration is the production of high-molecular, film-forming, quaternary ammonium polymers of the following formula:



in which n, m, and p denote the mol-percentage and all total, amount to 100, wherein n denotes 20 to approximately 95%; m, approximately 5 to 80%; and p, 0 to approximately 50%; $\text{R}_1 = \text{H}$ or CH_3 ; R_2 , an alkylene or hydroxyalkylene group with 2 to approximately 20 carbon atoms; R_3 , a lower alkyl radical, which can be the same or different; R_4 , denotes an alkyl or aralkyl group with 1 to 8 carbon atoms; X, halogen, SO_4 , HSO_4 , or CH_3SO_4 ; M, the radical of a different vinyl monomer. The method in accordance with the invention consists in heating at temperatures of approximately 50 to 100°C and for a sufficiently long time a solution consisting of vinylpyrrolidone and a di(low)eralkylaminoalkyl acrylate or methacrylate or a di(low)alkylaminohydroxyalkyl acrylate or methacrylate in a suitable solvent and in the presence of a free radical initiator, until the copolymerization has taken place, whereupon the copolymer is mixed with a quaternization agent, so as to quaternize the copolymer obtained.

The compounds of the above formula, just like those of the parent application, can be used particularly in hair setting compositions and have an excellent holding power, wherein they produce an excellent hair appearance, without having the disadvantages of flake formation or hair stiffening. Moreover, the copolymers in accordance with the invention retain the locks better. The polymer materials are absorbed on the keratin surface and in this way, improve hair strength and hair weight. This absorption of the quaternary resins is more uniform and continuous than with the hair setting agents known up to now. If the polymers are applied in accordance with the invention onto the hair as a solution, they are then absorbed on the epicuticle as a practically continuous thin film which exhibits great flexibility after drying. When moist, this film behaves in such a way that it returns to the form which it had when dry. For this reason, the locks are retained after combing. Hair which was sprayed with a hair setting composition in accordance with the invention or treated wet can be combed easily and put in curlers. A soft wave, which can be combed easily when dry, without having to pull it with a comb, is obtained; however, the locks return again to the form, as soon as the combing stops.

The quaternary ammonium copolymers in accordance with the invention are obtained by the copolymerization of N-vinylpyrrolidone and di(lower)alkylaminoalkyl (or hydroxyalkyl) acrylate or methacrylate, wherein the copolymers are quaternized, or by the copolymerization of N-vinylpyrrolidone with a previously quaternized di(lower)alkylaminoalkyl (or hydroxyalkyl)

acrylate or methacrylate. Optionally, another copolymerizable vinyl monomer can be used during the polymerization. In accordance with the invention, the monomers are copolymerized in such a way that, relative to 100 mol%, the vinylpyrrolidone units are present in a quantity of 20 to 95%; the units of the di(lower)alkylaminoalkyl (or hydroxyalkyl) acrylate or methacrylate, 5 to 80%; and the units of the other copolymerizable vinyl monomers, 0 to 50%.

Examples of suitable di(lower)alkylaminoalkyl (or hydroxyalkyl) acrylates or methacrylates and of vinyl monomers are given in the parent application.

The copolymerization in accordance with the invention takes place in solution. Any polar solvent which does not disturb the polymerization by chain transfer can be used for the monomers. Typical solvents which can be used, in particular, for hair sprays, hair waving agents, etc., are lower alcohols or water. With regard to the other reaction conditions, reference is made to the parent application.

If desired, the copolymers in accordance with the invention can be produced by copolymerizing vinylpyrrolidone with previously quaternized monomers--for example, 2-hydroxy-3-methacryloxypropyltrimethylammonium chloride, dimethylaminoethyl methacrylate, which is quaternized with dimethyl sulfate, etc.

As can be seen from the general formula above, the monomeric components are polymerized at such a molar ratio that the polymer contains 20 to 95 mol% vinylpyrrolidone (preferably, 40 to 90 mol%), 5 to 80 mol% of the di(lower)alkylamino alkyl (or hydroxyalkyl) acrylate or methacrylate monomers (preferably, 5 to 40 mol%) and 0 to 50 mol% of another copolymerizable vinyl monomer, which can be copolymerized with vinylpyrrolidone.

The copolymers produced in accordance with the invention generally have a K value, according to Finkent, within the range of 19 to 150 and a molecular weight of 15,000 to 1,000,000. Depending on the choice of components, starter, solvent, and polymerization conditions, in particular, the temperature, the molecular weight can be changed; at lower temperatures, higher molecular polymers are formed.

For the production of the new copolymers of the invention under consideration, only the monomers must be mixed in the aforementioned quantitative ratios so that by the effect of the free radical initiators, a copolymer is obtained with vinyl polymerization. In general, the process takes a few hours, at most approximately 10 h.

In the following examples, the invention is explained in more detail; unless otherwise indicated, all percentages and parts refer to weight.

Example 1

2700 g distilled water, 720 g vinylpyrrolidone, and 180 g dimethylaminoethyl methacrylate are introduced into a 5-L flask equipped with a stirrer, gas inlet tube, thermometer, reflux

condenser, and drop funnel. While stirring, 3.6 g tert-butyl peroxyvalerate are added. The reaction vessel is rinsed through carefully with nitrogen; during the entire reaction, a slight nitrogen pressure is maintained. The reaction mixture is heated to approximately 70°C. As soon as the polymerization has begun, the mixture can be cooled from time to time, so as to maintain the temperature below approximately 75°C. The residue on the monomer is reduced to below 0.5%, if an additional quantity of initiator (3.6 g) is added. The polymer solution is then cooled to below 30°C. 900 g distilled water are added to the extremely viscous solution, for sufficient stirring. Subsequently, 84.5 g diethyl sulfate are added and the mixture is stirred for another hour.

An analysis of the obtained product shows a solids content of 21.87%. The polymer has a relative viscosity of 2.96 (measured in a 0.1% solution in water), and a Brookfield viscosity of 7700 cps (measured in a 10% solution in water, using a No. 4 spindle at 30 rpm).

Example 2

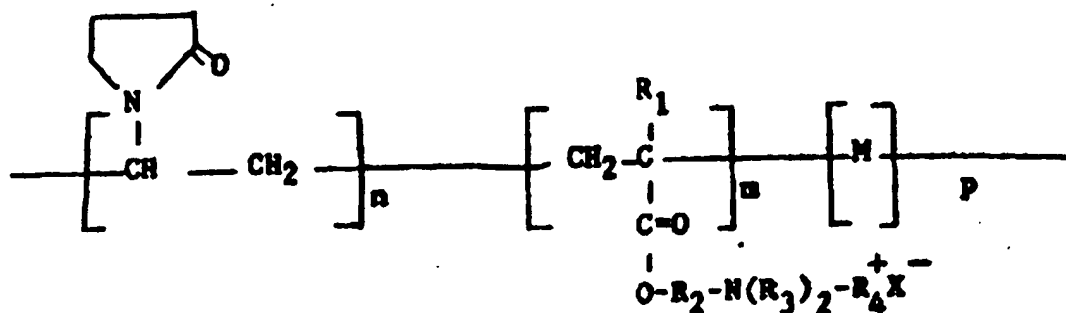
245 g distilled water, 48 g vinylpyrrolidone, and 54 g of a 40% aqueous solution of dimethylaminoethyl methacrylate, quaternized with dimethyl sulfate (1:1 molar basis) and 0.1 mL tert-butyl peroxyvalerate, are introduced into a 1-L flask equipped with a stirrer, gas inlet tube, thermometer, and reflux condenser. The quaternized dimethylaminoethyl methacrylate was previously treated with 5 g activated carbon and filtered before using. The vessel is then carefully rinsed with nitrogen, and the reaction medium is heated to 70 to 73°C. After two hours at this temperature, the material is cooled to 53°C and 0.1 mL tert-butyl peroxyvalerate are added. The reaction medium is then again heated to 70 to 73°C and maintained at this temperature for approximately 6 h.

The analysis of the product produces 19.8% solids; the pH value of the product is 3.8. The relative viscosity of the polymer amounts to 18.78 (measured in a 1% solution in water); the relative viscosity is 4.44 (measured in a 0.1% solution in water). The Brookfield viscosity is 5000 cps.

Aside from their usefulness as hair setting agents, etc., the products of the method, just like those of the parent application, are suitable as textile treatment agents, antistatics, deodorants, etc.

Claims

1. Method for the production of high-molecular, film-forming, quaternary ammonium polymers with the following formula:



in which n, m, and p denote the mol-percentages and all total, amount to 100, wherein n denotes 20 to approximately 95%; m, approximately 5 to 80%; and p, 0 to approximately 50%; $R_1 = \text{H}$ or CH_3 ; R_2 denotes an alkylene or hydroxyalkylene group with 2 to approximately 20 carbon atoms; R_3 , a lower alkyl radical, which can be the same or different; R_4 , an alkyl or aralkyl group with 1 to 8 carbon atoms; X, halogen, SO_4 , HSO_4 , or CH_3SO_4 ; M, the radical of a different vinyl monomer, characterized in that a solution consisting of

- a) 20 to 95 mol% vinylpyrrolidone,
- b) 5 to 80 mol% of a di(lower)alkylaminoalkyl acrylate or methacrylate or a di(lower)alkylaminohydroxyalkyl acrylate or methacrylate or a quaternized derivative thereof; and
- c) 0 to 50 mol% of another copolymerizable monomer,

is heated, in a suitable solvent, in the presence of a free radical initiator, at temperatures of approximately 50 to 100°C, for a sufficient period of time so that the copolymerization can begin, whereupon if component (B) is not quaternized, the copolymer is mixed with a quaternizing agent, so as to quaternize the copolymer obtained.

2. Method according to Claim 1, characterized in that the solution also contains a vinyl monomer which is copolymerizable with vinylpyrrolidone.

3. Method according to Claims 1 and 2, characterized in that the copolymerization is carried out in the absence of oxygen.

4. Method according to Claims 1 to 3, characterized in that the copolymerization is carried out at temperatures of approximately 75°C.

5. Method according to Claims 1 to 4, characterized in that a polar solvent is used.

6. Method according to Claims 1 to 5, characterized in that a dialkyl sulfate, an alkylsulfonic acid, benzyl halide, or alkyl halide is used as the quaternizing agent.

7. Method according to Claims 1 to 6, characterized in that quaternized di(lower)alkylaminoalkyl or (hydroxyalkyl) acrylates or methacrylates are used beforehand.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



52

Deutsche Kl.: 39 b4, 19/00

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 250 552

Aktenzeichen: P 22 50 552.8

Anmeldetag: 14. Oktober 1972

Offenlegungstag: 18. April 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

35

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von quaternären Copolymeren

61

Zusatz zu: 2 103 898

52

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: GAF Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Wirth, P., Dipl.-Ing.; Schmid-Kowarzik, V., Dr.;
Dannenberg, G., Dipl.-Ing.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.;
Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt

72

Als Erfinder benannt: Barabas, Eugene Sigmund, Watching; Fein, Marvin Michael, Westfield;
N.J. (V.St.A.)

DT 2250552

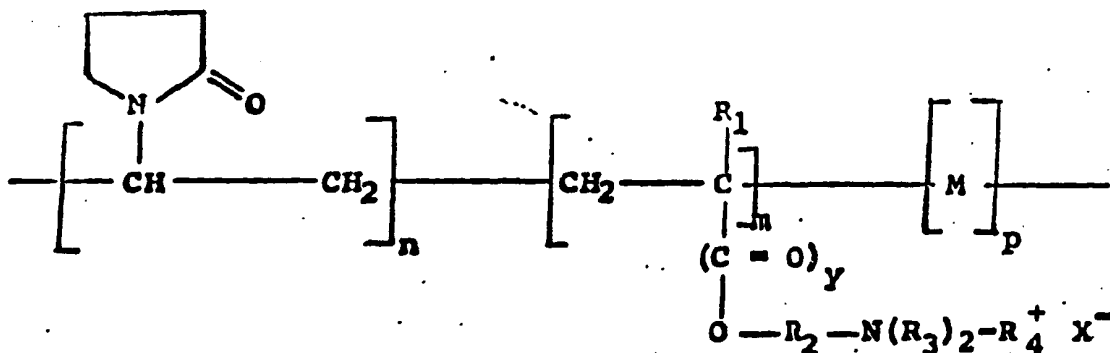
GAF Corporation
140 West 51st Street
New York, N.Y./USA

Verfahren zur Herstellung von quaternären
Copolymeren

Zusatz zu Patentanmeldung Aktenz.

P 21 03 898.2


Gegenstand der Stammanmeldung P 21 03 898.2 ist ein neues quaternäres Polymer, dadurch gekennzeichnet, daß es sich wiederholende Struktureinheiten der Formel



409816/1028

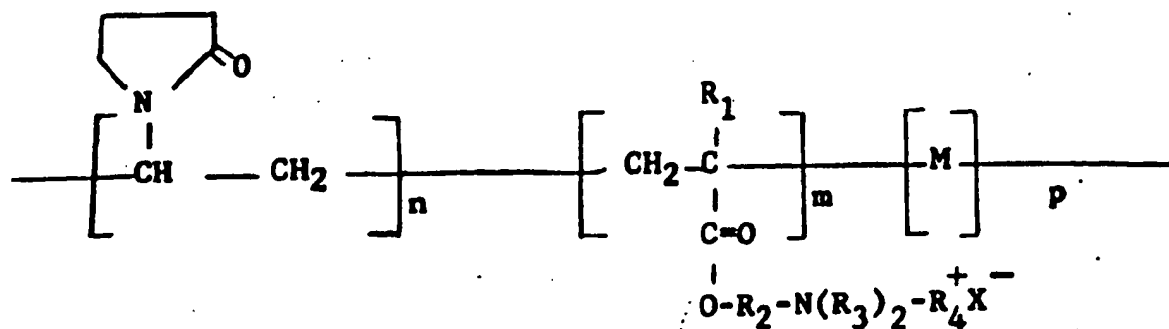
- 2 -

besitzt, in welcher n, m und p die Mol-Prozentanteile bedeuten und insgesamt 100 betragen, wobei n 20 bis 99 %, m 1 bis 80 %, sowie p 0 bis 50 % bedeutet; $y = 0$ oder 1, $R_1 = H$ oder CH_3 ; $R_2 = CH_2CH-CH_2$ oder C_xH_{2x} , wobei x 2 bis 18 bedeutet; $R_3 = CH_3$

OH
oder C_2H_5 ; $R_4 = CH_3$ oder C_2H_5 oder  CH_2 ; X bedeutet Cl, Br, I, SO_4 , HSO_4 oder CH_3SO_3 ; M bedeutet eine Einheit, die sich von einem copolymerisierbaren Vinylmonomer ableitet.

Diese neuen synthetischen Polymeren besitzen eine größere Adhäsionskraft, ein größeres Haltevermögen und eine geringere Flockenbildung bei der Verwendung als Haar-Behandlungsmittel gegenüber den hierfür bisher verwendeten synthetischen Polymeren.

Gegenstand der vorliegenden Zusatzanmeldung ist die Herstellung von hochmolekularen, filmbildenden quaternären Amonium-Polymeren der folgenden Formel:



in welcher n, m und p die Mol-Prozentanteile bedeuten und insgesamt 100 betragen, wobei n 20 bis etwa 95 Prozent, m etwa 5 bis 80 % und p 0 bis etwa 50 % bedeutet; $R_1 = H$ oder CH_3 ; R_2 eine Alkylen- oder Hydroxyalkylen-Gruppe mit 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen; R_3 einen niederen Alkylrest, der gleich oder verschieden sein kann; R_4 eine Alkyl- oder Aralkyl-Gruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; X Halogen, SO_4 , HSO_4 oder CH_3SO_4 ; M der Rest eines verschiedenen Vinyl-Monomeren bedeutet. Das erfin-

dungsgemäße Verfahren besteht darin, daß man eine Lösung aus Vinylpyrrolidon und einem di-(niedrig)-Alkylamino-alkylacrylat oder -methacrylat oder von einem di-(niedrig)-Alkylamino-hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat in einem geeigneten Lösungsmittel in Gegenwart eines freien Radikalstarters bei Temperaturen von etwa 50 bis 100° C eine ausreichend lange Zeit erhitzt, bis die Copolymerisation erfolgt ist, worauf man das Copolymere mit einem Quaternärisierungsmittel vermischt, um das erhaltene Copolymere zu quaternärisieren.

Die Verbindungen der obigen Formel sind ebenso wie die der Stammanmeldung besonders brauchbar in Haar-Fixierkompositionen und besitzen eine hervorragende Haltekraft, wobei sie ein ausgezeichnetes Erscheinungsbild des Haars bewirken, ohne die Nachteile der Flockenbildung oder einer Haarversteifung zu besitzen, die die herkömmlichen Polymeren-Kompositionen mit sich bringen. Darüberhinaus bewirken die erfindungsgemäßen Copolymeren, daß die Locken besser erhalten bleiben. Die polymeren Materialien werden auf der Keratin-Oberfläche absorbiert und verbessern hierdurch die Haarstärke und das Haargewicht. Diese Absorption der quaternären Harze ist gleichmäßiger und kontinuierlicher als bei den bislang bekannten Haarfixiermitteln. Bringt man die erfindungsgemäßen Polymeren aus ihrer Lösung auf das Haar auf, so werden sie auf der Epi-Cutikel als praktisch kontinuierlicher dünner Film absorbiert, der nach dem Trocknen eine große Flexibilität aufweist. Dieser Film verhält sich beim Befeuchten so, daß er in die Form zurückkehrt, die er während dem Trocknen hatte. Aus diesem Grund bleiben die Locken nach dem Kämmen erhalten. Haare, die mit einer erfindungsgemäßen Haarfixierkomposition besprüht oder feucht behandelt wurden, lassen sich leicht kämmen und aufwickeln. Man erhält eine weiche Welle, die sich im trockenen Zustand leicht kämmen läßt, ohne daß man mit dem Kamm zerren muß; jedoch kehrt die Locke wieder in die Gestalt zurück, sobald man mit dem Kämmen aufhört.

409816/1028

Die erfindungsgemäßen quaternären Ammonium-Copolymeren erhält man durch Copolymerisation von N-Vinylpyrrolidon und di-(niedrig)-Alkylaminoalkyl- (oder Hydroxyalkyl-)-acrylat oder -methacrylat, worauf man das Copolymere quaternärsiert, oder durch Copolymerisation von N-Vinylpyrrolidon mit einem vorher quaternärsierten di-(niedrig)-Alkylaminoalkyl- (oder Hydroxyalkyl-)-acrylat oder -methacrylat. Gegebenenfalls kann man bei der Polymerisation ein weiteres copolymerisierbares Vinyl-Monomer einsetzen. Erfindungsgemäß werden die Monomeren so copolymerisiert, daß bezogen auf 100 Mol-% die Vinylpyrrolidon-Einheiten in einer Menge von 20 bis 95%, die Einheiten des di-(niedrig)-Alkylaminoalkyl- (oder Hydroxyalkyl-)-acrylats oder -methacrylats 5 bis 80% und die Einheiten des weiteren copolymerisierbaren Vinyl-Monomeren 0 bis 50% vorhanden sind.

Beispiele für geeignete di-(niedrig)-Alkylaminoalkyl- (oder Hydroxyalkyl-)-acrylate oder -methacrylate sowie für Vinyl-Monomere sind in der Stammanmeldung aufgeführt.

Die erfindungsgemäße Copolymerisation findet in Lösung statt. Man kann jedes polare Lösungsmittel für die Monomeren verwenden, welches die Polymerisation durch Kettenübertragung nicht stört. Typische Lösungsmittel, die man insbesondere für Haarsprays, Haarwellungsmittel etc. verwenden kann, sind niedere Alkohole oder Wasser. Hinsichtlich der übrigen Reaktionsbedingungen wird auf die Stammanmeldung verwiesen.

Gewünschtenfalls kann man die erfindungsgemäßen Copolymeren dadurch herstellen, daß man Vinylpyrrolidon mit vorher quaternärsierten Monomeren copolymerisiert, z.B. 2-Hydroxy-3-methacryloxy-propyl-trimethylammoniumchlorid, di-methylamino-äthyl-methacrylat, welches mit Dimethyl-sulfat quaternisiert ist, etc.

Wie aus der obigen allgemeinen Formel hervorgeht, werden die monomeren Komponenten in einem solchen molaren Verhältnis polymerisiert, daß das Polymere 20 bis 95 Mol.-% Vinylpyrrolidon (vorzugsweise 40 bis 90 Mol.-%), 5 bis 80 Mol.-% des di-(niedrig)-Alkylaminoalkyl- (oder Hydroxyalkyl)-acrylat oder -methacrylat-Monomeren (vorzugsweise 5 bis 40 Mol.-%) und 0 bis 50 Mol.-% eines weiteren copolymerisierbaren Vinyl-Monomeren enthält, welches mit dem Vinylpyrrolidon copolymerisiert werden kann.

Die erfindungsgemäß hergestellten Copolymeren haben im allgemeinen einen K-Wert nach Flinckentscher innerhalb des Bereichs von 19 bis 150 und ein Molekulargewicht von 15.000 bis 1.000.000. Das Molekulargewicht kann je nach Auswahl der Komponenten, Starter, Lösungsmittel und Polymerisationsbedingungen, insbesondere der Temperatur, geändert werden; bei niedrigeren Temperaturen bilden sich höher molekulare Polymere.

Zur Herstellung der neuen Copolymeren der vorliegenden Erfindung muß man nur die Monomeren in den oben angegebenen Mengenverhältnissen vermischen, so daß man durch Wirkung der freien Radikalarstarter unter Vinylpolymerisation ein Copolymeres erhält. Im allgemeinen dauert der Prozeß einige Stunden, meistens etwa 10 Stunden.

In den folgenden Beispielen ist die Erfindung näher erläutert; sofern nicht anders angegeben, beziehen sich alle Prozentzahlen und Teile auf das Gewicht.

B e i s p i e l 1

In einen 5 Liter-Kolben, der mit einem Rührer, Gaseinlaßrohr, Thermometer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, gibt man 2.700 gr destilliertes Wasser, 720 gr Vinylpyrrolidon und 180 gr Dimethylaminoäthyl-methacrylat. Unter Rühren werden nun 3,6 gr tert.-Butyl-peroxypivalat zugegeben. Das Reaktionsgefäß wird sorgfältig mit Stickstoff durchgespült; während der ganzen Reaktion wird ein leichter Stickstoffdruck aufrecht erhalten. Nun erhitzt man das Reaktionsgemisch auf etwa 70° C. Sobald die Polymerisation begonnen hat, muß man gelegentlich kühlen, um die Temperatur unterhalb von etwa 75° C zu halten. Der Rückstand am Monomeren vermindert sich auf unter 0,5 %, wenn man eine weitere Menge Initiator (3,6 gr) zusetzt. Die Polymerenlösung wird dann auf unterhalb 30° C abgekühlt. Nun gibt man in die extrem viskose Lösung 900 gr destilliertes Wasser, so daß man ausreichend rühren kann. Anschließend werden 84,5 gr Diäthyl-sulfat zugesetzt und das Gemisch eine weitere Stunde gerührt.

Eine Analyse des erhaltenen Produkts zeigt einen Feststoffgehalt von 21,87 %. Das Polymere hat eine relative Viskosität von 2,96 (gemessen in einer 0,1 %-igen Lösung in Wasser) und eine Brookfield-Viskosität von 7700 cps (gemessen in einer 10 %-igen Lösung in Wasser unter Verwendung einer Spindel Nr. 4 bei 30 rpm).

B e i s p i e l 2

In einen 1 Liter-Kolben, der mit einem Rührer, Gaseinlaßrohr, Thermometer und Rückflußkühler versehen ist, gibt man 245 gr destilliertes Wasser, 48 gr Vinylpyrrolidon und 54 gr einer 40 %-igen wässrigen Lösung von Dimethylaminoäthyl-methacrylat, welches mit Dimethylsulfat quaternisiert ist (1:1 molare Basis) und 0,1 ml tert.-Butylperoxypivalat. Das quaternisierte Dimethylamino-

- 7 -

409816/1028

äthyl-methacrylat wurde vorher mit 5 gr Aktivkohle behandelt und vor Verwendung filtriert. Das Gefäß wird nun sorgfältig mit Stickstoff gespült und das Reaktionsmedium auf 70 bis 73° C erhitzt. Nach 2 Stunden bei dieser Temperatur kühlt man das Material auf 53° C ab und gibt 0,1 ml tert.-Butylperoxypivalat zu. Das Reaktionsmedium wird dann erneut auf 70 bis 73° C erhitzt und etwa 6 Stunden bei dieser Temperatur gehalten.

Die Analyse des Produkts ergibt 19,8 % Feststoffe; der pH-Wert des Produkts beträgt 3,8. Die relative Viskosität des Polymeren beläuft sich auf 18,78 (gemessen in einer 1 %-igen Lösung in Wasser), die relative Viskosität ist 4,44 (gemessen in einer 0,1 %-igen Lösung in Wasser). Die Brookfield-Viskosität beträgt 5.000 cps.

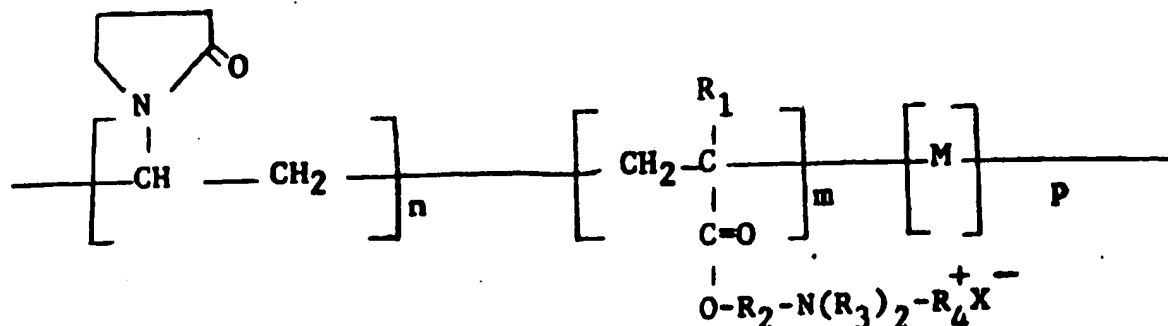
Außer ihrer Brauchbarkeit als Haarfixiermittel etc. eignen sich die Verfahrensprodukte ebenso wie die der Stammanmeldung als Textilbehandlungsmittel, Antistatika, Deodorantien etc.

- 8 - / Patentansprüche

409816/1028

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines hochmolekularen, filmbildenden quaternären Ammoniumpolymeren der folgenden Formel:



in welcher n, m und p die Mol-Prozentanteile bedeuten und insgesamt 100 betragen, wobei n 20 bis etwa 95 %, m etwa 5 bis 80 % und p 0 bis etwa 50 % bedeutet; $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ; R_2 eine Alkylen- oder Hydroxyalkylen-Gruppe mit 2 bis etwa 20 Kohlenstoffatomen; R_3 einen niederen Alkylrest, der gleich oder verschieden sein kann; R_4 eine Alkyl- oder Aralkyl-Gruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen; X Halogen, SO_4 , HSO_4 oder CH_3SO_4 ; M der Rest eines verschiedenen Vinyl-Monomeren bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung aus

- 20 bis 95 Mol-% Vinylpyrrolidon
- 5 bis 80 Mol-% eines di-(niedrig)-Alkylamino-alkylacrylats oder -methacrylats oder eines di-(niedrig)-Alkylamino-hydroxyalkylacrylats oder -methacrylats oder eines quaternärisierten Derivats derselben, und
- 0 bis 50 Mol-% eines weiteren copolymerisierbaren Monomeren

in einem geeigneten Lösungsmittel in Gegenwart eines freien Radikalstarters bei Temperaturen von etwa 50 bis 100° C eine

ausreichende Zeit erhitzt, so daß die Copolymerisation eintreten kann, worauf man, wenn die Komponente (B) nicht quaternärisiert ist, das Copolymere mit einem Quaternärisierungsmittel vermischt, um das erhaltene Copolymere zu quaternärisieren.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung zusätzlich ein Vinyl-Monomeres enthält, welches mit Vinylpyrrolidon copolymerisierbar ist.
3. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt wird.
4. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Copolymerisation bei Temperaturen von etwa 75° C durchführt.
5. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein polares Lösungsmittel verwendet.
6. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Quaternärisierungsmittel ein Dialkylsulfat, eine Alkylsulfonsäure, Benzylhalogenide oder Alkylhalogenide verwendet.
7. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man vorher quaternärisierte di-(niedrig)-Alkylaminoalkyl- oder -(hydroxyalkyl)-acrylate oder -methacrylate verwendet.

409816/1028

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)